

苧麻落麻的表面处理及其复合材料的性能研究

张长安¹ 鲁 博² 曾竟成¹ 张一甫³

(1.国防科学技术大学航天与材料工程学院,长沙 410073;

2.北京玻璃钢研究院,北京 102101; 3.湖南理工学院化学化工系,岳阳 414000)

摘要 采用甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈接枝,硅烷偶联剂(A-151)偶联,聚氯乙烯(PVC)包覆等方法对苧麻落麻纤维进行表面处理;测试了处理前后落麻纤维的吸水率、单丝强度及其与环氧树脂(EP)、酚醛树脂(PF)和不饱和聚酯(UP)等的接触角;观察了偶联和包覆后落麻纤维的表面状况;选取偶联和包覆后的落麻纤维制备了UP/落麻毡和PP/落麻纤维复合材料,测试了其拉伸和弯曲性能并观察了处理前后复合材料的拉伸断面形貌。结果表明,接枝、偶联和包覆不仅降低了落麻纤维的吸水速率,而且也降低了平衡吸水量;接枝对落麻纤维单丝强度影响最大,偶联次之,包覆最小;接枝、偶联和包覆均能大幅度改善落麻纤维与EP、PF和UP的浸润性;偶联和包覆后的落麻纤维表面都比处理前粗糙;偶联使UP/落麻毡复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量提高了21%,弯曲强度提高了34%,弯曲弹性模量提高了40%,包覆使PP/落麻纤维复合材料的拉伸、弯曲强度提高了20%左右。

关键词 苧麻落麻纤维 不饱和聚酯 聚丙烯 复合材料 接枝 偶联 包覆

玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等合成纤维长期以来是聚合物基复合材料的主要增强材料。但近年来,天然纤维以其环保和廉价等优势^[1,2]而得到人们的重视。

植物纤维是自然界可再生资源,是廉价复合材料的首选增强材料,我国是苧麻的主要产地,产量占世界的90%以上,苧麻纤维纤维素含量高、强度高,属于高性能天然植物纤维^[3]。苧麻在纺织过程中产生大量的落麻,因此开展对苧麻落麻纤维(以下简称落麻纤维)增强复合材料及其制品的研究和生产,既可以为复合材料开辟了新的应用领域,又可为落麻找到新的增值途径。

落麻纤维的主要成分为纤维素,与基体树脂的相容性并不好,以前的研究表明^[4~11],要把苧麻等天然纤维作为复合材料的增强材料使用,必须对其进行以降低吸水性、增加与基体树脂浸润性,以及改善工艺性能为目的的表面处理。笔者采用接枝、偶联和包覆等3种方法对落麻纤维进行了表面处理。研究了处理前后落麻纤维的吸水性,与酚醛树脂(PF)、环氧树脂(EP)和不饱和聚酯树脂(UP)的浸润性,以及表面处理对纤维强度的影响。比较、分析了表面处理前后UP/落麻毡和聚丙烯(PP)/落麻纤维复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

落麻纤维:益阳棉纺厂;

落麻毡:自制;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,天津市化学试剂研究所;

丙烯腈(AN):化学纯,上海化学试剂总厂;

乙烷基三乙氧基硅烷(A-451):工业纯,江苏丹阳市有机硅材料实业公司;

聚氯乙烯(PVC):粉料,GB5761-93V,市售;

硝酸铈铵:化学纯,上海跃龙有色金属有限公司;

UP:191[#],金陵布斯曼树脂有限公司;

EP:E-44,岳阳化工总厂环氧树脂厂;

PF:A407-901,北京251厂;

环烷酸钴:工业纯,广东番禺市福田化工有限公司;

过氧化甲乙酮:工业纯,广东番禺市福田化工有限公司;

1,2-二氯乙烷:天津大茂化学试剂厂。

1.2 主要仪器和设备

热压成型机:LB型,和平机器制造厂;

单螺杆挤出机:SS-90型,广东大沥塑料机械厂;

塑料破碎机:SP-200型,柳州塑料机械厂;

注塑机:SZ-60型,上海塑料机械厂;

接触角测定仪:JY-82型,承德市试验机厂;

单丝强度测定仪:YG-001A型,江苏太仓机械厂;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY10000B 型, 中科院科学仪器厂;

电子万能试验机: CSS-1101 型, 长春试验机厂;

光学读数分析天平: TG328A, 湘仪天平仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 落麻纤维的表面处理

接枝改性 在三口烧瓶中加入事先经 80℃ 干燥约 3 h 的落麻纤维, 加入一定浓度的引发剂 (硝酸铈铵) 溶液, 通入 N_2 (约 15 min) 置换反应装置中的空气, 用滴液漏斗滴加 MMA 或 AN, 在一定温度、持续通入 N_2 的条件下反应 1.5 h, 取出落麻纤维, 用水冲洗后, 再用丙酮冲洗干净, 在 80℃ 烘箱中烘干至恒重得到干燥的接枝落麻纤维^[9]。

偶联处理 取适量的水 (或工业酒精) 在酸度计的监测下, 用甲酸调整 pH 值到 3~4, 搅拌均匀后按 1% 浓度加入偶联剂, 搅拌至偶联剂完全溶解。使用前用 5% 的氨水将溶液的 pH 值调整到 8~10 (放置时间不能超过 5 h)^[10]。取制备的落麻纤维毡浸入上述配置好的处理液中, 浸渍 15 min 取出挤干; 将落麻纤维毡铺开放入 130℃ 烘箱烘干处理 2 h, 取出后放在干燥器中保存。

包覆处理 称取一定量的 1,2-二氯乙烷, 加热到 80℃ 左右, 在不断搅拌下按 1% 的浓度加入 PVC 粉料, 搅拌至 PVC 完全溶解, 冷却到室温。将烘干至恒重的落麻纤维浸入其中, 15 min 后取出挤干, 放入 80℃ 烘箱中, 散开烘干 2 h, 取出放在干燥器中备用^[11]。

(2) 复合材料制备

UP/落麻毡复合材料制备 将处理的落麻无纺布^[12]裁成方块, 放在 (80 ± 5)℃ 烘箱中烘至恒重, 将 UP (事先加入 1% 的环烷酸钴溶液混匀) 加入 1.8% 左右的过氧化甲乙酮混匀; 手糊铺层, 合模后放在压机上施加 0.1 MPa (表压), 室温固化制得 UP/落麻毡复合材料板材。

PP/落麻纤维复合材料制备 将落麻纤维短切成 3~5 mm 的短纤维, 按质量分数 15% 的配比与 PP 粉料混合均匀, 用单螺杆挤出机在机头温度 170℃、机尾温度 160℃ 的条件下, 反复挤出 2 次, 挤出物料用塑料破碎机破碎造粒, 备用。以 PP/落麻纤维粒料为原料, 在注射头前端温度 175℃、末端温度 170℃、注塑压力 4.5 MPa (表压) 下注射成型试样。

1.4 性能测试

(1) 力学性能

按照 GB 1447-1983 和 GB 1449-1983 的要求, 将制备的复合材料制成拉伸、弯曲性能测试试样 (每组试验不少于 5 个试件), 用电子万能试验机测试其拉伸性能和弯曲性能。

(2) 拉伸断面形貌

将落麻纤维用胶纸固定在试件架上, 将复合材料制成小块用橡皮泥固定在试件架上, 喷金后用 SEM 观察落麻纤维处理前后的表面形貌, 以及处理前后落麻纤维增强复合材料的拉伸断面形貌。

(3) 吸水率

将烘干至恒重的一定量落麻放在空气中自然吸水, 每 20 min 用分析天平准确称重一次; 1 h 后, 每 40 min 称重一次; 3 h 后, 每 60 min 称重一次; 5 h 后, 每 120 min 称重一次; 8 h 后, 3~4 h 称重一次, 到两次样重之差小于等于 0.001 g 为止。

(4) 单丝强度

用单丝强度测试仪测定纤维的单丝强度, 拉伸速率为 2 mm/min, 预伸长 5 mm, 样品数不少于 25 个, 单丝强度取其平均值。

(5) 浸润角 (θ)

取 UP 与促进剂的混合液、EP 胶液 [m(EP):m(丙酮)=100:35] 和 PF 胶液 [m(PF):m(酒精)=100:25], 在接触角测定仪上测定与纤维的浸润角, 测 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面处理对落麻纤维吸水性的影响

在空气中自然吸潮是天然纤维的一项基本特征, 含水量将影响纤维强度等性能, 天然纤维用作复合材料增强材料时, 纤维含水对纤维与基体的界面粘结强度、成型工艺乃至复合材料的性能都有较大影响, 所以必须尽量降低吸水量。

为了降低落麻纤维的吸水率, 增加落麻纤维与基体树脂的界面粘结强度, 笔者采用 MMA、AN 接枝改性, A-151 偶联和 PVC 包覆等方法对落麻纤维进行表面处理。经表面处理的落麻纤维的吸水率变化如图 1 所示。

由图 1 可知, 偶联、包覆和接枝均极大地降低了落麻纤维的吸水率。处理后落麻纤维的平衡吸水率由 12% 降低到 5% 以下。相比之下, 偶联和包覆不仅降低了落麻纤维的吸水率, 而且也降低了吸水速率, 其中以包覆处理尤为显著。从原理上讲, 偶联过

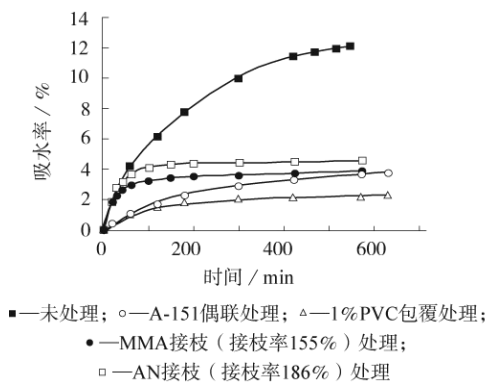


图1 表面处理前后落麻纤维的吸水率

程是偶联剂(A-151)水解(或醇解)生成乙烯基硅醇,乙烯基硅醇上的羟基与落麻纤维(纤维素)分子上的羟基缩水,从而减少了纤维素分子上的自由羟基数量而降低其吸水性,这当然不如在纤维表面包覆一层PVC分子能更显著地降低落麻纤维的吸水性;而接枝改性是在纤维素分子上接枝MMA或AN分子,除了接枝点外,其它部位的羟基仍然裸露,所以接枝后的落麻纤维的吸水速率仍然较高。

2.2 表面处理对落麻纤维单丝强度的影响

表面处理对落麻纤维都有不同程度的损伤,只有表面处理对纤维与基体界面结合力的提高,或其工艺性能的改善超过了纤维强度下降的影响,对纤维的表面处理才有意义。表1列出表面处理前后落麻纤维的单丝强度、纤维直径和强度保留率。

表1 不同处理方法对落麻纤维单丝强度的影响

项目	未处理	MMA接枝	AN接枝	A-151偶联	PVC包覆
平均直径/μm	11.30	21.20	18.26	12.71	12.44
单丝强度/MPa	430.50	94.00	81.16	178.25	310.10
强度保留率/%		21.84	18.85	41.41	72.03

由表1可知,PVC包覆对落麻纤维的损伤最小,偶联处理次之,接枝改性最大。因为包覆是在纤维表面简单地包覆一层PVC分子,而PVC并不与纤维素发生反应,所以不影响纤维的分子结构,加之包覆层厚度仅1μm左右,也没有大幅度增加落麻纤维的直径。偶联和接枝都改变了纤维素的分子结构,加上接枝又将落麻纤维的直径增加了近1倍,而增加部分又不提供强度,所以纤维强度降幅最大。

2.3 表面处理对落麻纤维与树脂浸润角的影响

改善基体树脂对纤维的浸润性是表面处理的主要目的之一。表2列出采用三种不同方法对落麻纤维处理后,纤维与EP、PF和UP胶液的浸润角(θ)。表2表明,经处理后落麻纤维与这几种树脂的浸润

角都有较大幅度的减小。这是因为落麻纤维表面接枝的MMA或AN是亲油性基团,这些基团接枝到落麻纤维表面后,使羟基等亲水性基团减少;而偶联和包覆是在落麻纤维表面分别偶联、包覆了亲油性强的物质。落麻纤维与EP、PF和UP的浸润角减小,说明接枝、偶联和包覆都可以改善EP、PF、UP等对落麻纤维的浸润效果,有利于改善落麻纤维增强聚合物基复合材料的制备工艺和提高复合材料的力学性能。

表2 不同处理方法对落麻纤维浸润角(θ)的影响(°)

项目	未处理	MMA接枝	AN接枝	A-151偶联	PVC包覆
α落麻纤维与E-44EP	73.0	55.6	57.2	57.6	56.7
α落麻纤维与PF	75.8	55.9	58.3	60.0	53.5
α落麻纤维与UP	73.0	56.2	57.3	57.6	58.7

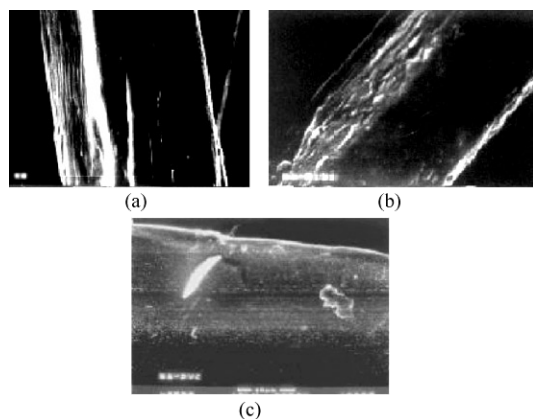
2.4 表面处理对落麻纤维增强复合材料力学性能的影响

为了验证表面处理效果,选取偶联和包覆前后的落麻纤维作为增强体,分别制备了UP/落麻毡复合材料和PP/落麻纤维复合材料,测试了其拉伸性能和弯曲性能,结果见表3。从表3可知,偶联处理后的UP/落麻纤维复合材料在落麻纤维单丝强度保留率为41.14%的情况下,拉伸强度、拉伸弹性模量提高了21%,弯曲强度提高了34%,弯曲弹性模量提高了40%;包覆后PP/落麻复合材料在落麻纤维单丝强度保留率为72.03%的情况下,拉伸强度提高了21.8%,弯曲强度提高了17.9%,拉伸弹性模量提高2.2%,弯曲弹性模量提高了41.2%。

表3 UP/落麻毡、PP/落麻纤维复合材料的力学性能

材料	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa
UP/落麻毡	41.01	4.15	51.00	1.98
UP/偶联落麻毡	49.67	5.03	68.27	2.78
PP/落麻纤维	27.90	1.83	47.81	1.77
PP/包覆落麻纤维	33.98	1.87	56.39	2.50

图2为落麻纤维表面处理前后的SEM照片。从图2可以看出,偶联处理后,落麻纤维表面增加了很多较深的皱纹,这是偶联剂偶联到落麻纤维表面所形成的;包覆处理后,落麻纤维表面变得更为光滑,这是PVC在落麻纤维表面形成的膜。当用偶联的落麻纤维制备增强复合材料时,皱折有利于树脂与纤维的浸润,也有利于增加基体树脂与落麻纤维

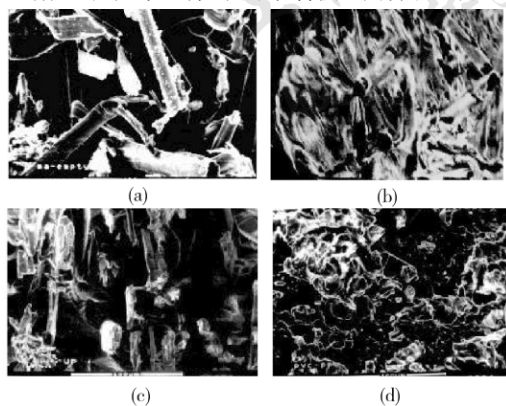


a—未处理; b—偶联处理; c—包覆处理

图2 落麻纤维表面 SEM 照片(×800 倍)

间的界面结合强度。当用包覆的落麻纤维制备增强 PP 复合材料时, 外层的 PVC 可容易地与 PP 相熔合, 也有利于复合材料性能的提高。

图3是偶联前后 UP/落麻毡复合材料和包覆前后 PP/落麻纤维复合材料拉伸断面的 SEM 照片。从图3可明显看出, 未偶联和包覆的落麻纤维大多是从基体树脂中拔出, 偶联和包覆处理后落麻纤维都是断裂的, 拔出现象基本消失。这是偶联和包覆处理增加纤维与基体界面结合力的有力证明。



a—UP/未处理落麻毡复合材料; b—PP/未处理落麻纤维复合材料;
c—UP/偶联处理落麻毡复合材料;
d—PP/包覆处理落麻纤维复合材料

图3 落麻纤维增强复合材料拉伸断面 SEM 照片(×500 倍)

3 结论

(1) 偶联和包覆处理可以降低落麻纤维的吸水速率和吸水率; 丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝只能降低落麻纤维的吸水率, 对吸水速率的影响不大。

(2) 接枝、偶联和包覆三种处理方法都可以降低落麻纤维与环氧树脂、酚醛树脂及不饱和聚酯树脂的接触角, 能够改善树脂对落麻纤维的浸润性。

(3) 接枝、偶联和包覆三种处理方法对落麻纤维单丝强度的影响为: 接枝最大, 偶联次之, 包覆影响最小。

(4) 偶联处理后的不饱和聚酯树脂/落麻纤维复合材料, 在落麻纤维单丝强度保留率为 41.14% 的情况下, 拉伸强度、拉伸弹性模量提高了 21%, 弯曲强度提高了 34%, 弯曲弹性模量提高了 40%; 包覆后 PP/落麻复合材料在落麻纤维单丝强度保留率为 72.03% 的情况下, 拉伸强度提高了 21.8%, 弯曲强度提高了 17.9%, 拉伸弹性模量提高了 2.2%, 弯曲弹性模量提高了 41.2%。

参考文献

- 1 Joshi S V, Drzal L T, Mohanty A K, et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites. *Composites: Part A*, 2004, 35: 371
- 2 Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci*, 1999(24): 221
- 3 肖加余, 曾竟成, 王春齐, 等. 高性能天然纤维复合材料及其制品研究与开发现状. *玻璃钢/复合材料*, 2000(2): 38
- 4 Van de Velde K, Kiekens P. Influence of fibre and matrix modifications on mechanical and physical properties of flax fibre reinforced poly(propylene). *Macromol Mater Eng*, 2001, 286: 237
- 5 唐建国, 胡克鳌. 天然植物纤维的改性 with 树脂基复合材料. *高分子通报*, 1998(2): 56
- 6 笪有仙, 胡克鳌. 增强材料的表面处理. *玻璃钢/复合材料*, 1999(5): 39
- 7 笪有仙, 孙慕瑾. 增强材料的表面处理. *玻璃钢/复合材料*, 1999(6): 43
- 8 张一甫, 孙慕瑾. 苧麻落麻纤维丙烯腈接枝共聚的研究. *岳阳师范学院学报*, 2001, 14(4): 54
- 9 张一甫, 胡泽军. 苧麻落麻纤维 MMA 接枝共聚的研究. *材料科学与工程*, 2002(4): 527
- 10 张长安, 张一甫. 苧麻落麻纤维的偶联改性研究. *玻璃钢/复合材料*, 2002(5): 19
- 11 张一甫, 张长安. 苧麻落麻纤维 PVC 包覆处理研究. *玻璃钢/复合材料*, 2002(4): 13
- 12 张长安, 张一甫. 苧麻落麻无纺毡复合材料的研制. *工程塑料应用*, 2002, 30(3): 12

STUDY ON SURFACE TREATMENT OF RAMIE NOIL FIBER AND PROPERTIES OF ITS COMPOSITES

Zhang Changan¹, Lu Bo², Zeng Jingcheng¹, Zhang Yifu³

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Beijing FRP Research and Design Institute, Beijing 102101, China;

3. Chemistry Department, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China)

ABSTRACT The surface of ramie noil fibers was treated by methyl methacrylate and acrylonitrile grafting modification, silicane coupling agent A-151 coupling and polyvinyl chloride(PVC) encapsulating, etc. The water absorption and single fiber strength of ramie noil fibers before or after treatment, and the contact angles between the fibers and epoxy resin(EP), phenolic resin(PF) and unsaturated polyester(UP), were tested. The surface status of the ramie noil fibers after coupling and encapsulating modification was observed. Ramie noil fibers after coupling and encapsulating modification were used to prepare UP/ramie noil felt and PP/ramie noil fiber composites. The tensile and flexural properties of these composites were tested, and tensile fracture morphology of the composites whose fibers were treated or untreated was observed. The results showed that grafting, coupling and encapsulating not only reduced the water absorption of the ramie noil fibers but also lowered the water absorption counterbalance quantity. Grafting influenced the single fiber strength of the ramie noil fibers most, coupling the second and encapsulating the least. Grafting, coupling and encapsulating all evidently improved sockage between the ramie noil fibers and EP, PF and UP. The surface of the ramie noil fibers after coupling and encapsulating modification was coarser than that of unmodified ones. Coupling increased the tensile strength and modulus of elasticity in tension of UP/ramie noil felt composites by 21%, the flexural strength by 34%, and the modulus of flexure by 40%. Encapsulating increased the tensile and flexural strength of PP/ramie noil fiber composites by 20% or so.

KEYWORDS ramie noil fiber, unsaturated polyester, PP, composite, grafting, coupling, encapsulating

PVC-C 埋地电力管正逢发展良机

塑料管道主要应用于给排水、燃气、通讯和埋地电力管等领域,其中埋地电力管发展速度最快。由于电力网传统的架空铺设方式不符合城市现代化要求,各地市政工程部门都在进行“线缆入地”的改造工程;而传统使用的水泥石棉管埋设时需大面积挖开路面及封路时间长,这给城市交通带来极大的不便;而无需加固的塑料管则异军突起,尤其是氯化聚乙烯(PVC-C)管更成为市场的新宠。

性能优异市场看好 PVC-C管材具有高强度、耐高温、阻燃性佳、高绝缘性、耐老化和耐腐蚀等优异性能,铺设施工时只需开挖适当深度和宽度的沟,将预制的管枕按一定的间隔分铺,再将PVC-C管放入沟中,分层排列,连接好接头,用现场土筛选回填,分层夯实即可。施工简单,可以逐段覆土通车,一般在夜间封路施工,当夜即可完工,不影响第2天白天的城市交通。因而我国电力部门使用PVC-C管材作为埋地式电力保护管。PVC-C管在我国发展很快,对PVC-C管的投资增长迅速。仅上海市今年就将投入120亿元进行电网改造,其中4亿元直接用于PVC-C管道。

标准老化需要重定 20世纪90年代国家电力部和上海市花费3年时间选择PVC-C管材作为电力保护管,并在上海组织生产PVC-C管。为了推广这种新型管材,相继发布了QB/T 2479-2000、Q/YSTH11-1999等标准和规范,使PVC-C管材业得到了健康的发展。

但由于这些标准是依据日本标准制定的,没有出处且不够准确,甚至出现按标准生产仍达不到指标的现象。

新标准作出重大修改 2004年8月有关部门起草了QB/T 2479-200X的报批稿,新标准对原有的标准进行了较大的修改,着重对PVC-C套管的尺寸、规格、性能指标和套管的物理性能指标作了重新修订。另外,新标准还对PVC-C套管的试验方法、贮存方式进行了修正。

目前,我国出现的“电荒”严重影响经济的发展,从中央

到地方都在加大电力建设步伐,我国塑料管业面临良好的发展机遇,企业必须及时调整产品结构组织生产,使产品符合将要出台的新标准,在市场竞争中占有一席之地。(钟华)

新牌号高抗冲聚丙烯在津问世

日前,天津石化乙烯厂开发成功了熔体流动速率中等的共聚聚丙烯注塑料TJPP2010,并已进入试生产阶段。此次试生产共生产粒料900余吨,粉料100多吨,产品全部达到优级品指标。这种高抗冲聚丙烯的开发成功,标志着该厂聚丙烯共聚产品形成系列化。TJPP2010主要用于生产汽车、摩托车、家用电器的配件及耐冲击的日常用品等,由于我国汽车、家电工业的迅猛发展,其应用前景十分广阔。(世博)

塑料浴缸轻质耐用受欢迎

一种称为压克力的玻纤增强塑料浴缸正以其质量轻、手感好的优势而受到越来越多消费者的青睐。也成为卫浴市场的商家必争之地。该浴缸表层材料是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),反面覆有玻璃纤维,并涂覆上专用树脂增强,因而具有传热慢、保温性好、接触时无冰冷感觉的优点,与铸铁或钢板浴缸相比,更有一种温暖、柔软之感,不会刺激躯体。由于PMMA的再加工性能较好,所以用其制造豪华的塑料按摩浴缸非它莫属。

(宋宁)

新型PZA树脂市场应用前景广

一种新型聚吡酰胺(PZA)目前已在美国Cargill公司的工厂生产,预计今年年底可达到7200 t/a生产能力。PZA是一种与聚苯乙烯相似的材料,具有高透明性、良好的工艺性和抗水溶性。它与PET相比有着良好的性价比,它还能提供优良的粘合性能,并具有良好的金属化特性。PZA的成型加工可采用大多数热成型工艺,可使用传统加工设备生产薄板、薄膜、纤维及注塑制品。目前这种PZA的商业应用包括食品袋、草坪废料袋、酸奶包装纸盒、播种用席垫以及防止杂草生长的非纺织覆盖物等。尽管这种PZA已在市场上崭露头角,但仅限于对生物降解方面的需求。(张力)